

## NOZZLE FOR CONTINUOUS CASTING

**Patent number:** JP7040015  
**Publication date:** 1995-02-10  
**Inventor:** ICHIKAWA KENJI; others: 02  
**Applicant:** SHINAGAWA REFRACT CO LTD  
**Classification:**  
- International: B22D11/10; C04B35/66  
- european:  
**Application number:** JP19930190299 19930730  
**Priority number(s):**

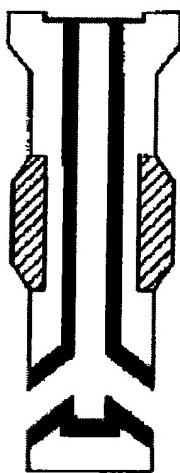
BEST AVAILABLE COPY

### Abstract of JP7040015

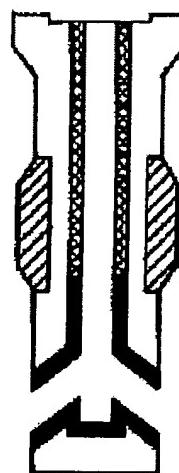
**PURPOSE:** To provide the nozzle for continuous casting which exhibits an effect of preventing adhesion of alumina and realizes excellent erosion resistance by supplying CaO of broad amts. optimum according to the amt. of the alumina in steel over a long period of time.

**CONSTITUTION:** At least nozzle refractories contg. 30 to 90wt.% one or  $\geq 2$  kinds selected from a group consisting of a calcium zirconate clinker of 0.1 to 65wt.% CaB6 and 16 to 31wt.% CaO content, calcium zirconate clinker of <16wt.% CaO content and zirconia and 5 to 40wt.% carbon raw material are disposed in the inside pipe of the nozzle for continuous casting.

(a)



(b)



---

Data supplied from the esp@cenet database - Patent Abstracts of Japan

BEST AVAILABLE COPY

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-40015

(43)公開日 平成7年(1995)2月10日

(51)Int.Cl.<sup>o</sup>

B 22 D 11/10  
C 04 B 35/66

識別記号 330 S  
内整理番号 7362-4E  
Z

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数1 OL (全5頁)

(21)出願番号 特願平5-190299

(22)出願日 平成5年(1993)7月30日

(71)出願人 000001971

品川白煉瓦株式会社

東京都千代田区大手町2丁目2番1号

(72)発明者 市川 健治

岡山県岡山市東山一丁目3-85-303

(72)発明者 野村 修

岡山県邑久郡長船町長船952-6

(72)発明者 中村 真

岡山県備前市伊部1931-232

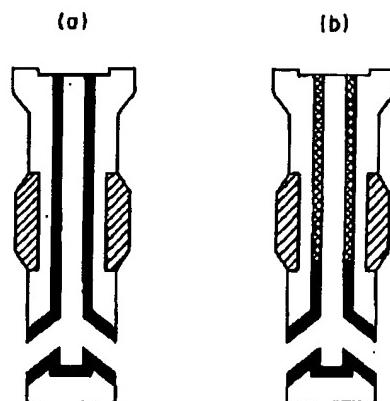
(74)代理人 弁理士 曾我 道照 (外6名)

(54)【発明の名称】連続鋳造用ノズル

(57)【要約】

【目的】本発明の目的は、鋼中アルミナ量に応じた最適な幅広い量のCaOを長時間にわたり供給し、アルミニナ付着防止効果を発現すると共に優れた耐溶損性を実現する連続鋳造用ノズルを提供することにある。

【構成】本発明の連続鋳造用ノズルは、少なくとも連続鋳造用ノズルの内管に、CaB<sub>6</sub>0.1~6.5重量%と、CaO含有量が1.6~3.1重量%のカルシウムジルコネート系クリンカー、CaO含有量が1.6重量%未満のカルシウムジルコネート系クリンカー及びジルコニアからなる群から選択された1種または2種以上3.0~9.5重量%と、炭素原料5~40重量%を含有してなるノズル耐火物を配設することを特徴とする。



■ 本発明品8の材質

■ 本発明品9の材質

■ ZrO<sub>2</sub>-C材質

□ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-C材質

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも連続鋳造用ノズルの内管に、 $\text{CaB}_6$  0.1～6.5重量%と、 $\text{CaO}$ 含有量が16～31重量%のカルシウムジルコネート系クリンカー、 $\text{CaO}$ 含有量が16重量%未満のカルシウムジルコネート系クリンカー及びジルコニアからなる群から選択された1種または2種以上30～95重量%と、炭素原料5～40重量%を含有してなるノズル耐火物を配設することを特徴とする連続鋳造用ノズル。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、アルミキルド鋼等の連続鋳造で発生するノズル内面へのアルミナ付着を抑制できる連続鋳造用ノズルに関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 連続鋳造用浸漬ノズルは、タンディッシュとモールド間を連結し、溶鋼の再酸化を防止すると共に、溶鋼の流量抑制を司る役目をもつ。溶鋼流による熱的、機械的衝撃や、物理的、化学的な侵食作用を受けるため、耐スポーリング性と耐食性が同時に要求される。連続鋳造用ノズル材質として、高耐スポーリング性を有する黒鉛、溶融シリカと高耐食性を有するアルミナなどを組み合わせた $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{C}$ 系材質が多く使用されている。

【0003】 しかし、アルミキルド鋼を鋳造する場合、脱酸剤として添加されるアルミニウムと鋼中酸素が反応して生成したアルミナが、しばしばノズル内面へ付着する。アルミナ介在物が体積膨大するとノズル内の偏流助長、ひいては閉塞を招き、操業の不安定化を引き起こし、また、アルミナが剥離して錫片欠陥の原因になる等の問題を引き起こす。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 従来、浸漬ノズル内のアルミナ付着を低減する方法として、ノズル内管にポーラス材質を配し、そこから不活性ガスを吹き込む方法がある。アルミナ付着に対しては有効であるが、吹き込まれるガスがピンホール欠陥の原因となる。また、ノズルの構造劣化を助長する等の問題点がある。

【0005】 一方で、上記のような機械的方法を用いないで、 $\text{CaO}$ やカルシウムジルコネート系クリンカーを含有するものがアルミナ付着低減に有効であることを利用したノズル材質上の対策がいくつか採られてきた。例えば、特公昭61-44836号公報には、 $\text{CaO}$ 含有黒鉛質鋳造用ノズルが開示されている。しかしながら、 $\text{CaO}$ は容易に水和するため取り扱いが困難なことや、熱膨張が大きいため適用した耐火物の耐スパッタ性が著しく失われる等の問題がある。

【0006】 また、 $\text{CaO}$ 含有量は少なくなるものの $\text{CaO}$ 供給源をカルシウムジルコネート系クリンカーに求めた方法も開示されている。例えば、特開昭62-148076

号公報に開示されているような $\text{CaO}$ 成分の少ないカルシウムジルコネート系クリンカー(安定化及び/または未安定化ジルコニア)では、アルミナとの反応性に乏しく、低融物を生成しにくく、アルミナ付着低減に寄与しない。

【0007】 更に、特開昭64-40154号公報には、 $\text{CaO}$ を4.0～5.5重量%含有するカルシウムジルコネート系クリンカーの使用が開示されている。しかし、カルシウムジルコネート系クリンカー中の $\text{CaO}$ 量が31重量%を越えるあたりから遊離 $\text{CaO}$ が含まれるようになる。 $\text{CaO}$ と鋼中アルミナとの反応を活性化し低融物を生成させ、アルミナ付着を低減するには $\text{CaO}$ 成分が多い方が有利であるが、遊離 $\text{CaO}$ が存在すると容易に水和する。

【0008】  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系低融物は約1400℃から生成する。鋼中アルミナ量に応じた最適な $\text{CaO}$ 量の供給が重要であり、多量の $\text{CaO}$ を安定して耐火物中に固定する方法が模索された。

【0009】 例えば、特公平2-23494号公報では、II族及びIV族元素の酸化物をクリンカーに添加することで、また、特公平4-78392号公報では、 $\text{CaO}$ を $\text{CaO}-\text{SiO}_2$ として添加することで水和を防止できている。しかし、炭素原料との共存系では、これらシリカ、チタニア、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 等の酸化物は高温で容易に還元され、分解し、溶損の原因となる。

【0010】 従って、本発明の目的は、鋼中アルミナ量に応じた最適な幅広い量の $\text{CaO}$ を長時間にわたり供給し、アルミナ付着防止効果を発現すると共に優れた耐溶損性を実現する連続鋳造用ノズルを提供することにある。

## 【0011】

【課題を解決するための手段】 即ち、本発明の連続鋳造用ノズルは、少なくとも連続鋳造用ノズルの内管に、 $\text{CaB}_6$  0.1～6.5重量%と、 $\text{CaO}$ 含有量が16～31重量%のカルシウムジルコネート系クリンカー、 $\text{CaO}$ 含有量が16重量%未満のカルシウムジルコネート系クリンカー及びジルコニアからなる群から選択された1種または2種以上30～95重量%と、炭素原料5～40重量%を含有してなるノズル耐火物を配設することを特徴とする。

## 【0012】

【作用】 本発明の連続鋳造用ノズルは、 $\text{CaB}_6$ を主要なカルシウム供給源として、鋼中アルミナ量に応じた最適な幅広い量の $\text{CaO}$ を供給できるものであり、即ち、 $\text{CaB}_6$ は連続鋳造用ノズル使用中に初めて鋼中酸素等により酸化され、 $\text{CaO}$ として供給ができる。

【0013】  $\text{CaB}_6$ の粒度は、カルシウムジルコネート系クリンカーや、ジルコニアよりも小さい方が良い。これはカルシウムジルコネート系クリンカーやジルコニ

アでノズル耐火物の骨子を形成させることにより、低融物生成後の溶損を抑えるためである。良好なノズル耐火物骨子を得るため、 $\text{CaB}_6$ は6.5重量%以下であるのが良い。 $\text{CaB}_6$ は焼結性が悪いため、6.5重量%を越えると十分な強度が得られず、ひいては耐食性が劣化するためである。また、 $\text{CaB}_6$ の含有量が0.1重量%未満では、 $\text{Ca}$ 供給源としての役割が十分に得られない。従って、 $\text{CaB}_6$ 含有量は0.1～6.5重量%の範囲内が好ましい。

【0014】炭素原料は、高熱伝導性と低膨張性による耐スボール性の良さと、スラグに対する耐食性の良さを特徴とする。鱗状黒鉛、土状黒鉛、人造黒鉛等各種黒鉛原料やピッチ等の非晶質炭素原料を活用できるが、耐スボール性、耐スラグ浸潤性の点から鱗状黒鉛を主に使用するのが好ましい。炭素原料が5重量%未満では、耐スボーリング性が損なわれるし、4.0重量%を越えると耐食性が劣化する。このため炭素原料含有量は5～4.0重量%の範囲が好ましい。

【0015】カルシウムジルコネート系クリンカー及びジルコニアは、ノズル耐火物骨子を得るために使用される。代表的な耐火物骨材には、マグネシア、アルミナ等があるが、 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系低融物を生成してアルミナ付着を抑制する場合、耐火物骨材としてアルミナを使用すると、鋼中のアルミナクラスターと $\text{CaO}$ が反応する前に骨材のアルミナと反応してしまい耐火物の崩壊、溶損を引き起こす。また、耐火物骨材としてマグネシアを使用すると、 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系低融物を生成するよりもたやすくスピネルを生成し、アルミナ付着抑制に逆効果である。このように耐火物から $\text{Ca}$ を供給した後にも良好な耐火物骨子を得ることのできる耐火骨材は、カルシウムジルコネート系クリンカーとジルコニアに限定される。

【0016】安定化及び未安定化ジルコニアは、溶鋼温度でアルミナと接しても $\text{CaO}$ を放出しないので、それ自体のアルミナ付着抑制効果はない。カルシウムジルコネート系クリンカーが $\text{CaZrO}_4$ を構成鉱物として含有するようになると、溶鋼温度でアルミナと反応し、 $\text{CaO}$ を放出するようになる。この場合、カルシウムジルコネート系クリンカーは $\text{CaO}$ 供給源として $\text{CaB}_6$ の補助的な役目を担う。カルシウムジルコネート系クリンカー中の $\text{CaO}$ 含有量が3.1重量%を越えると遊離 $\text{CaO}$ を含むようになり、大気中で常温で簡単に水和するようになり好ましくない。従って、カルシウムジルコネート系クリンカー中の $\text{CaO}$ 量は3.1重量%以下とする。

【0017】 $\text{CaO}$ 含有量が1.6～3.1重量%のカルシ

ウムジルコネート系クリンカーと、 $\text{CaO}$ 含有量が1.6重量%未満のカルシウムジルコネート系クリンカー、ジルコニアはそれぞれ単独で使用しても良いし、同時に組み合わせて使用しても良い。 $\text{CaO}$ 含有量が1.6～3.1重量%のカルシウムジルコネート系クリンカーは溶鋼温度でアルミナと反応し、 $\text{CaO}$ を放出するため、 $\text{CaO}$ 含有量が1.6重量%未満のカルシウムジルコネート系クリンカーやジルコニアと比較するとやや耐食性に劣る。また、 $\text{CaO}$ 含有量が1.6～3.1重量%のカルシウムジルコネート系クリンカーやジルコニアは熱膨張が大きく、 $\text{CaO}$ 含有量が1.6重量%未満のカルシウムジルコネート系クリンカーと比較するとやや耐スボール性に劣る。連続铸造用ノズルの使用状況に合わせ、適宜使用比率を決めれば良い。

【0018】カルシウムジルコネート系クリンカー量、 $\text{ZrO}_2$ 量が3.0重量%未満では、良好な耐火物骨子を形成することが困難となる。一方、9.5重量%を越えると、耐スボーリング性が損なわれる。よって、カルシウムジルコネート系クリンカー量、ジルコニア量は3.0～9.5重量%の範囲が適当である。

【0019】また、本発明の効果を損なわない範囲で、強度上昇を目的として炭素原料と炭化物を形成する各種金属、合金粉などを、また、 $\text{CaB}_6$ の酸化を阻害しない、 $\text{SiC}$ などの炭化物などを添加しても良い。

【0020】上記の範囲で得られる所定の配合物を、バインダーと共に混練、成形、非酸化雰囲気下で焼成し、連続铸造用ノズルを製造する。バインダーとしてはフェノール樹脂等の有機樹脂やタール、ピッチなどを用いることができるが、成形性に優れるフェノール樹脂が好ましい。成形は材質の均一性を得るため等圧プレスが望ましい。

### 【0021】

#### 【実施例】

##### 実施例1

下記の配合物をフェノール樹脂をバインダーとして混練し、アイソスタティックプレスで成形、ブリーズ中100.0℃で焼成し、供試試料を得た。これらの溶損試験、スボーリング試験を行った。溶損テストは試料を160.0℃の溶鋼に60分間浸漬した際の溶損状況で、スボーリングテストは試料を1600℃の溶鋼に120秒間浸漬した後、水冷した際の亀裂の発生状況により評価した。

### 【0022】

#### 【表1】

5

表1

	本発明品					比較品	
	1	2	3	4	5	1	2
黒鉛	5	20	20	20	35	0	50
カルシウムジルコネート系クリンカー (CaO=22重量%)	70	55			40	75	25
カルシウムジルコネート系クリンカー (CaO=4重量%)			55				
ZrO <sub>2</sub>				55			
CaB <sub>6</sub>	25	25	25	25	25	25	25
侵食テスト	良好	良好	良好	良好	良好	良好	不良
スポーリングテスト	微亀裂	亀裂無	亀裂無	亀裂無	亀裂無	亀裂大	亀裂無

## 【0023】実施例2

下記の配合物にフェノール樹脂をバインダーとして混練後、型枠に充填し、アイソスタティックプレスで成形し、ブリーズ中1000℃で焼成した。これらを用い、溶損試験とアルミナ付着試験を行った。溶損テストは試料を1600℃の溶鋼に60分間浸漬した際の溶損状\*

\* 沢で、アルミナ付着試験は1600℃の溶鋼にアルミニウムを1重量%溶解し、試料を60分間浸漬したときの付着の状態で評価した。

## 【0024】

【表2】

表2

	本発明品					比較品	
	6	7	8	9	10	3	4
黒鉛	20	20	20	20	10	20	10
カルシウムジルコネート系クリンカー (CaO=22重量%)	79	75	55		30	80	20
カルシウムジルコネート系クリンカー (CaO=4重量%)				35			
ZrO <sub>2</sub>				20			
CaB <sub>6</sub>	1	5	25	25	60	0	70
侵食テスト	良好	良好	良好	良好	良好	良好	不良
アルミナ付着試験	良好	良好	良好	良好	良好	不良	良好

## 【0025】実施例3

上記実施例2で得られた本発明品8及び9を図1(a)及び(b)に示すように連続鋳造用浸漬ノズルの内管に配設した。なお、図1(a)及び(b)に配設されているZrO<sub>2</sub>-C材質は、ZrO<sub>2</sub>77重量%、CaO3重量%、C20重量%の組成を有するものであり、SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C材質は、SiO<sub>2</sub>30重量%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>40重量%、C30重量%の組成を有するものである。得られた連続鋳造用浸漬ノズルを用い、アルミキルド鋼のスラグ鋳造を行った。その結果、浸漬ノズル内管溶損はなく、

また、アルミナの付着も見られなかった。

## 【0026】

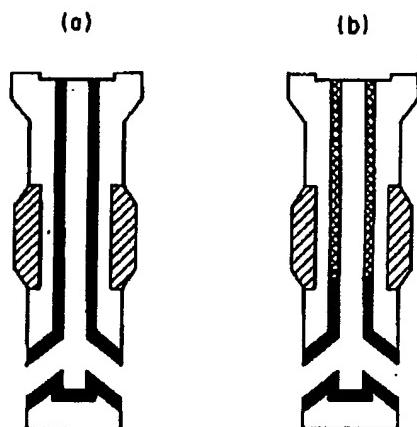
【発明の効果】 上述のように、本発明によれば、鋼中アルミナ量に応じた最適な幅広い量のCaOを長時間にわたり供給し、アルミナ付着防止効果を発現すると共に優れた耐溶損性を実現する連続鋳造用ノズルを提供することができる。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】(a)は本発明の連続鋳造用ノズルの1実施態様50を示す図であり、(b)は本発明の連続鋳造用ノズルの他

の実施態様を示す図である。

【図1】



- 本発明品8の材質
- 本発明品9の材質
- ZrO<sub>2</sub>-C材質
- A<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-C材質

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record.**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**